

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-077667

(43)Date of publication of application : 15.05.1982

(51)Int.Cl.

C07C147/10

(21)Application number : 55-152228

(71)Applicant : TOKAI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 31.10.1980

(72)Inventor : OURA OSAMI
SHIMIZU YASUMASA
KITAMURA KOJI

(54) SEPARATING METHOD OF 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE FROM ISOMERIC MIXTURE OF DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone useful as a raw material for a synthetic resin in high purity by an easy operation, by treating an isomeric mixture of dihydroxydiphenyl sulfones inexpensive phenol.

CONSTITUTION: An isomeric mixture of 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone with 2,4'-dihydroxydiphenyl sulfone is wholly dissolved in phenol, and the resultant solution is then cooled to crystallize only the 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone as its adduct with the phenol, which is then separated by the filtration, etc. The resultant adduct directly or in an aqueous solution is heat-treated to give the aimed 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone of high purity easily. The phenol used for the separation is directly usable as a reaction raw material for the dihydroxydiphenyl sulfone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-77667

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 147/10

識別記号

庁内整理番号
7162-4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月15日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑮ ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法

⑯ 特 願 昭55-152228

⑰ 出 願 昭55(1980)10月31日

⑱ 発 明 者 大浦修身
富士市富士岡580番地東海電化工業株式会社吉原工場内

⑲ 発 明 者 清水保雅

富士市富士岡580番地東海電化工業株式会社吉原工場内

⑳ 発 明 者 北村広次

富士市富士岡580番地東海電化工業株式会社吉原工場内

㉑ 出 願 人 東海電化工業株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 川瀬良治 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法

2. [特許請求の範囲]

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとの異性体混合物から、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離するに当り、上記異性体混合物をフェノールで処理することを特徴とする、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はジヒドロキシジフェニルスルホン異性体の分離方法に関するものである。さらに詳しくは、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと、2,4'-ジヒドロキシジフェニルス

ルホンとよりなる異性体混合物から、高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離する方法に関するものである。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンはそのジフェニルスルホン結合の特異性から、耐熱性、耐酸化性、および耐光安定性を有し、この為、近年、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト樹脂などのプラスチック分野でビスフェノールAの代替品としての利用が発展しつつある。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法としては、一般に、フェノールと硫酸、発煙硫酸、無水硫酸などのスルホン化剤を反応せしめる方法、又はフェノールとp-フェノールスルホン酸を反応せしめる方法などが知られている。しかし、これらの製造方法では4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体である2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが副反応生成物として生成することを避けることができない上に、この異性体混合物より、4,4'-ジヒド

ロキシジフェニルスルホンを単離することは容易でないため、通常の工業製品にはかなりの量の2,4'-異性体が含有されている。

先に述べた様に、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンはビスフェノールAの代替品として、高分子化学工業の分野で多くの応用面を持ちつつある化合物であるが、この場合2,4'-異性体を含んだ4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを原料として合成した高分子生成物は、2,4'-異性体を含まない4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンから合成したものに比較して、分子量が小さくまた機械的性質も低下し、その傾向は2,4'-異性体の含有量が多い程顕著となる。したがって、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを工業的に有効に利用するには、混在する2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを除去し、高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する必要がある。

方法としては、*sym*-テトラクロロエタンを抽出溶剤とする方法（特公昭38-5274号）、*o*-ジクロロベンゼンを抽出溶剤とする方法（特公昭43-24660号）、モノ、ジ、トリアルキルフエノールを抽出溶剤とする方法（特公昭47-43936号）などが提案されている。しかしながら常温におけるこれらの抽出溶剤への2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶解度は極めて低いため常温処理にて異性体混合物から2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを充分に分離することは難しい。このため、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶剤への溶解度を上昇させ、異性体混合物からの分離効果を良くすべく、上記の三つの方法においてはいずれも熱処理等の高温処理（100～150℃）を行っており、操作の煩雑化、炉過熱材等の損傷、溶剤の揮散による作業環境汚染、及びそれに伴う衛生上の問題等の欠点を避け難く工業的に充分満足できる方法であるとは言い難い。

従来、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製方法

としては、水からの再結晶法、メタノール水溶液からの再結晶法、あるいは脂肪族高級アルコールを含んだ120℃以上の熱水溶液で洗浄する方法（特公昭42-3005号）などが知られているが、これらの方法は、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン混合物中の、着色不純物、樹脂状物質を除去する方法として有効なものであり、異性体の2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを除去する方法としては効果的ではない。このため2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離する方法として、カルシウム銲化合物生成に基づく分離法（U.S.P. 2,392,137）、あるいはベンゼン付加物生成に基づく分離法（ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー、1949年第2854～2856頁）が提案されたが、これらの方法はいずれも複雑な操作を必要とするため工業的実施には適していない。

工業的に2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離する

本発明者らは、これら従来法の難点を克服して工業的に有利に実施できる、高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法について種々検討を重ねた。その結果ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する新規な方法として、異性体混合物をフェノールで処理することにより、高純度の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、フェノールとの付加化合物として分離し得ることを発見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとよりなる異性体混合物を、フェノールに加熱溶解させたのち、冷却し、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのみを、フェノールとの付加化合物として、再結晶させて、高純度4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離することを特徴とする、ジヒドロ

キシジフェニルスルホン異性体混合物より高純度 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法に関するものである。

本発明の方法によれば、比較的安価で工業的に充分利用可能なフェノールを溶剤として利用して、ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から、極めて効果的に、高純度の 4,4'-ジヒドロキシルホンをフェノールとの付加化合物として単離できるのみならず、分離精製に使用したフェノールは、そのまま、ジヒドロキシジフェニルスルホンの反応原料として使用可能である。更に分離精製操作時において、従来の様な熱時伊過等の特別な手段を要することなく、操作が極めて簡単である利点を有する。しかも従来法に於ける高圧下での分離操作に起因する、伊過機材等の損傷、環境衛生上の問題等も全く引き起すおそれなく、工業的实施に極めて有利な方法である。

常温に於いても分離すべき溶液の固結化を防止する方法を採用しても良い。

ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から、高純度の 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離するのに必要とするフェノール量は、異性体混合物に含まれる 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの全てを完全に溶解し得るにたるフェノール量であり、又、異性体混合物の全てを完全に加熱溶解し得るフェノール量であり、しかも、加熱溶解後の冷却により生成する、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのフェノール付加物結晶の、溶液中に於けるスラリー濃度が 30% 以下になるにたるフェノール量であることが好ましい。

もし、この生成結晶のスラリー濃度が 30% を超す場合には、結晶分離操作が困難になり、結果として 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含有量の多い 4,4'-ジヒドロキシ

特開昭 57-77667(3)

本発明方法の実施に際して、異性体混合物のフェノールへの溶解、及び分離は、減圧、常圧、又は加圧のいずれで行ってもよいが、一般的には常圧下で行なわれる。

フェノールへ、異性体混合物を全て溶解させた後、冷却し 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのみをフェノールの付加化合物として再結晶させてから、溶剤の分離を行う、分離するには、吸引伊過、加圧伊過、遠心分離などの適当な方法を用いることができる。

フェノール溶剤から析出した、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとフェノールの付加化合物の結晶を、溶剤から分離するに際して、分離する溶液の温度を、フェノールの融点である 41℃ 以下に冷却すると、分離すべき溶液が固結化し、生成した結晶を分離し得なくなるので、分離すべき溶液は 41℃ 以上に保温する必要がある。この保温が工業的实施に極めて不利な場合は分離すべき溶液に少量の水を加えて、

ジフェニルスルホンのフェノール付加物結晶が得られる危険性がある。

本発明の方法は、2,4'-異性体を含有する 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン結晶に適用されることは勿論、ジヒドロキシジフェニルスルホンの合成反応による生成物に直接、フェノールを加えて処理することも可能である。

本発明方法で得られた高純度の 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン-フェノール付加物は、そのままの状態、或は水溶液中で加熱処理することにより、容易に高純度の 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離し得る。

次に例をあげて、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によつて限定されるものではない。

実施例 1.

2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 20g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 80g からなる、ジヒドロキシ

ジフエニルスルホン異性体混合物を80℃に加熱した200gのフェノールに攪拌しつつ加えて、完全に溶解した後、45℃に冷却して4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン-フェノール付加物を晶析せしめ、この溶液を45℃に保ちながら、吸引ろ過により、生成結晶を分離して43.2gの結晶を得た。この結晶を30mmHg減圧下、140℃に加熱し乾燥したところ、28.9gの乾燥結晶が得られた。本乾燥結晶の4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホンの純度は99.2%であつた。

実施例 2.

2,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン20g、4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン80gからなるジヒドロキシジフエニルスルホン異性体混合物を、10gの水を含むフェノール溶液200gに加えて、攪拌しつつ90℃に加熱し、異性体混合物を完全に溶解させた後、20℃に冷却して、4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン-フェノール付加物を晶

析せしめ、これを遠心分離機で分離したところ141.7gの結晶を得た。この結晶を2Lの水に入れ、攪拌しつつ80℃に加熱し、結晶中に含まれるフェノールを水層に抽出してから、20℃に冷却した後、結晶を分離し乾燥したところ96.2gの製品を得た。この製品中の4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホンの含有量は99.5%であつた。

析せしめ、これを遠心分離で分離したところ81.4gの結晶を得た。

この結晶を1Lの水に入れ攪拌しつつ100℃に加熱し結晶中に含まれるフェノールを水層に抽出してから、20℃に冷却した後、結晶を分離し乾燥したところ、58.9gの製品を得た。この製品中の4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホンの含有量は99.4%であつた。

実施例 3.

フェノール250gを98%硫酸100gと共に、攪拌しつつ170~180℃に加熱し、留出する共沸混合物を冷却し二層に分離させ、下層のフェノール層は連続的に反応槽へ戻しつつ3時間反応させた。

反応後、10gの水を含むフェノール液250gを、反応系を冷却しつつ加えた。最終的に反応系を20℃迄冷却して4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン-フェノール付加物を

特許出願人 東海電化工業株式会社

代理人 井理士 川 瀬 良 治

同 井理士 吉 野 孝 親

同 井理士 斎 藤 武 彦